



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09J 133/04, C08L 133/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/28225</p> <p>(43) 国際公開日 1997年8月7日(07.08.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00194</p> <p>(22) 国際出願日 1997年1月29日(29.01.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/13895 1996年1月30日(30.01.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 庄司益宏(SHOJI, Masuhiro)[JP/JP] 〒979-01 福島県いわき市勿来町窪田片岸3-6 Fukushima, (JP) 上遠野浩樹(KATONO, Hiroki)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市錦町落合1-7 Fukushima, (JP) 荻原武男(OGIHARA, Takeo)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市錦町中迎2丁目3-6 Fukushima, (JP) 阪上輝夫(SAKAGAMI, Teruo)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市錦町中迎3丁目2-7 Fukushima, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 大井正彦(OHI, Masahiko) 〒101 東京都千代田区神田駿河台三丁目3番地 五明館ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ACRYLIC RESIN COMPOSITION AND ACRYLIC PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE</p> <p>(54)発明の名称 アクリル系樹脂組成物およびアクリル系粘着剤</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An acrylic resin composition which comprises an acrylic resin exhibiting pressure-sensitive adhesiveness and at least one infrared absorber selected between the following components (a) and (b) and which has the property of interrupting or damping near infrared rays at a high efficiency; and an acrylic pressure sensitive adhesive comprising this composition: (a) metallic ions comprising cupric ions; (b) granular metallic oxides comprising iridium oxide, tin oxide or both. When cupric ions are contained as the infrared absorber, it is preferable that the composition contains a compound having a phosphorus acid group selected from among phosphoric esters and phosphonic esters.</p>		

# (57) 要約

粘着性アクリル系樹脂と、下記の(a)および(b)から選ばれる少なくとも1種の赤外線吸収剤とが含有されてなり、近赤外領域の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有するアクリル系樹脂組成物およびこのアクリル系樹脂組成物よりなるアクリル系粘着剤が開示されている。

(a) 2価の銅イオンからなる金属イオン

(b) 酸化インジウム、酸化スズまたはこれらの両者からなる粒子状金属酸化物

赤外線吸収剤として2価の銅イオンからなる金属イオンが含有されるときには、リン酸エステル若しくはホスホン酸エステルよりなるリン酸基含有化合物が含有されていることが好ましい。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
		LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

アクリル系樹脂組成物およびアクリル系粘着剤

## 技術分野

本発明は、アクリル系樹脂組成物およびアクリル系粘着剤に関し、さらに詳しくは、優れた近赤外線吸収性を有するアクリル系樹脂組成物およびアクリル系粘着剤に関する。

## 背景技術

従来、植物栽培雰囲気を覆って温室施設を構築するための農業用被覆材としては、軟質塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素系樹脂等の材料よりなる軟質系のもの、または、ガラス、硬質塩化ビニル等の材料よりなる硬質系被覆材、或いはこれらの材料よりなるフィルム若しくはシートが積層されてなる多層型のものが用いられている。

しかしながら、これらの被覆材は、特定波長域における光線を選択的に吸収或いは透過する性能について特に考慮されたものではないため、これらの被覆材を利用した温室施設においては、気温の高い例えば夏季期間中に、当該施設内の温度が相当に上昇する。このような理由から、気温の高い期間中においては、農作物、特に高温を嫌う農作物を栽培するにあたって、温室施設を利用することができないという問題が指摘されていた。

## 発明の開示

本発明は、このような事情に基づいてなされたものであって、粘着性アクリル系樹脂に、特定の赤外線吸収材を含有させることにより、近赤外領域の光線の高い効率で選択的に吸収する光学特性を有する樹脂組成物が得られること、この樹脂組成物を例えば粘着剤として用いることにより、実用性の高い熱線吸収性を有する複合材が得られることを見だし、この知見に基づいて達成されたもので

ある。

本発明の目的は、近赤外領域の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有するアクリル系樹脂組成物およびアクリル系粘着剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、近赤外領域の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有すると共に、波長500～600nm付近の光線を吸収する性能を有するアクリル系樹脂組成物およびアクリル系粘着剤を提供することにある。

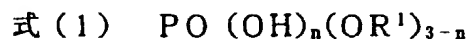
本発明のアクリル系樹脂組成物は、粘着性アクリル系樹脂と、下記の(a)および(b)から選ばれる少なくとも1種の赤外線吸収剤とが含有されていることを特徴とする。

(a) 2価の銅イオンからなる金属イオン

(b) 酸化インジウム、酸化スズまたはこれらの両者からなる粒子状金属酸化物

本発明のアクリル系樹脂組成物においては、赤外線吸収剤として2価の銅イオンからなる金属イオンが含有される場合には、リン酸エステル若しくはホスホン酸エステルよりなるリン酸基含有化合物が含有されていることが好ましい。

また、リン酸基含有化合物が、下記式(1)で表されるリン酸エステルまたは下記式(2)で表されるホスホン酸エステルであることが好ましい。



(但し、 $\text{R}^1$ は炭素数が1～20のアルキル基、または



(但し、Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0～5の整数である。)

を示し、nは1または2である。)



(但し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ炭素数が1～20のアルキル基

であり、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ とは、同じであっても、異なってもよい。)

本発明のアクリル系樹脂組成物においては、赤外線吸収剤として2価の銅イオンよりなる金属イオンが含有される場合には、当該金属イオンの割合が、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01～15質量部であることが好ましい。

また、赤外線吸収剤として酸化インジウム、酸化スズまたはこれらの両者からなる粒子状金属酸化物が含有される場合には、当該粒子状金属酸化物の割合が、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01～50質量部であることが好ましい。

本発明のアクリル系樹脂組成物においては、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して、波長500～600nmの可視光線を吸収する特定可視光線吸収剤0.01～10質量部を更に含有させることができる。

また、特定可視光線吸収剤が、2価のコバルトイオンよりなる金属イオンであることが好ましい。

本発明のアクリル系粘着剤は、上記のアクリル系樹脂組成物よりなることを特徴とする。

以下、本発明のアクリル系樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明のアクリル系樹脂組成物は、粘着性アクリル系樹脂に特定の赤外線吸収剤が含有されてなるものである。

ここに、「粘着性」とは、僅かな力で物体同士を瞬時に接着する性質、即ち、感圧接着性を意味する。

〔粘着性アクリル系樹脂〕

本発明に用いられる粘着性アクリル系樹脂は、少なくとも粘着成分を構成するアクリル系単量体を含有してなる単量体組成物を重合処理することにより得られる。

粘着成分として用いられるアクリル系単量体（以下、「粘着成分用単量体」ともいう。）としては、アルキル基の炭素数が4～12であって、ホモポリマーのガラス転移点が $-70^{\circ}\text{C}$ ～ $-30^{\circ}\text{C}$ であるアクリル酸アルキルエステルを好適に用いることができ、その具体例としては、*n*-ブチルアクリレート、2-エチル

ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート等が挙げられる。

粘着性アクリル系樹脂を得るための単量体組成物には、上記の粘着成分用単量体の他に、凝集成分を構成する単量体および改質成分を構成する単量体を含有させることが好ましい。

凝集成分として用いられる単量体（以下、「凝集成分用単量体」ともいう。）としては、粘着成分用単量体と共重合可能なものであって、得られる共重合体全体のガラス転移点を高める作用を有するものが用いられ、その具体例としては、炭素数が1～3の低級アルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。

改質成分として用いられる単量体（以下、「改質成分用単量体」ともいう。）としては、粘着成分用単量体と共重合可能であって官能基を有するものが用いられ、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル等のカルボキシル基含有化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基含有化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド等の酸アミド化合物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体などが挙げられる。

粘着性アクリル系樹脂を得るための単量体組成物における各単量体の使用割合は、用いられる単量体の種類、得られるアクリル系樹脂組成物の使用目的などによって異なるが、通常、粘着成分用単量体が30～95質量%、凝集成分用単量体が5～50質量%、改質成分用単量体が0.1～10質量%である。

単量体組成物を重合処理する方法としては、溶液重合法および乳化重合法を用いることができる。

重合処理に用いられる触媒としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリル、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過酸化物が挙げられる。

溶液重合法により単量体組成物の重合処理を行う場合には、重合溶媒として、種々の有機溶剤を用いることができ、例えば、酢酸エチル等のエステル類、芳香族炭化水素類、ケトン類などが挙げられる。

乳化重合法により単量体組成物の重合処理を行う場合には、乳化剤として、従来乳化重合に使用されている種々のものを用いることができる。

このように、単量体組成物を重合処理することにより、粘着性アクリル系樹脂をポリマー溶液またはラテックスの状態を得ることができるが、本発明のアクリル系樹脂組成物を粘着剤として用いる場合には、ポリマー溶液またはラテックスの状態のままでその用途に供することもできる。

また、本発明に用いられる接着性アクリル系樹脂としては、その平均分子量が200,000～2,000,000のものが好ましい。

〔赤外線吸収剤〕

本発明のアクリル系樹脂組成物には、下記の(a)および(b)から選ばれる少なくとも1種の赤外線吸収剤が含有されている。

(a) 2価の銅イオンからなる金属イオン（以下、「赤外線吸収剤a」ともいう。）

(b) 酸化インジウム、酸化スズまたはこれらの両者の粒子状金属酸化物（以下、「赤外線吸収剤b」ともいう。）

(1) 赤外線吸収剤a：

赤外線吸収剤aとして用いられる2価の銅イオンよりなる金属イオンは、適宜の銅化合物よりなる金属化合物から得られるものである。

上記の銅化合物の具体例としては、酢酸銅、塩化銅、蟻酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅等の無水物または水和物が挙げられる。

赤外線吸収剤として、2価の銅イオンからなる金属イオンを用いる場合には、当該金属イオンの分散性を高めるために、粘着性アクリル系樹脂中にリン酸エステル若しくはホスホン酸エステルからなるリン酸基含有化合物を共に含有させることが好ましい。本発明において、「リン酸基」とは、 $\text{PO}(\text{OH})_n$ （nは

1または2である。)で表される基をいう。

このようなリン酸基含有化合物としては、上記式(1)で表されるリン酸エステル(以下、「特定のリン酸エステル」ともいう。)若しくは上記式(2)で表されるホスホン酸エステル(以下、「特定のホスホン酸エステル」ともいう。)を用いることが好ましい。

特定のリン酸エステルの具体例としては、モノメチルフォスフェート、ジメチルフォスフェート、モノエチルフォスフェート、ジエチルフォスフェート、モノイソプロピルフォスフェート、ジイソプロピルフォスフェート、モノ*n*-ブチルフォスフェート、ジ*n*-ブチルフォスフェート、モノブトキシエチルフォスフェート、ジブトキシエチルフォスフェート、モノ(2-エチルヘキシル)フォスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)フォスフェート、モノ*n*-デシルフォスフェート、ジ*n*-デシルフォスフェート、モノイソデシルフォスフェート、ジイソデシルフォスフェート、モノオレイルフォスフェート、ジオレイルフォスフェート、モノイソステアリルフォスフェート、ジイソステアリルフォスフェート、モノフェニルフォスフェート、ジフェニルフォスフェート等が挙げられる。

また、特定のリン酸エステルとしては、上記式(1)で示されるように、置換基R<sup>1</sup>として、エチレンオキサイド基が結合したアクリロイル基(Xが水素原子の場合)またはメタクリロイル基(Xがメチル基の場合)よりなる重合性官能基が結合されたものを用いることができる。

ここで、エチレンオキサイド基の繰り返し数mは0~5の整数である。このmの値が5を超えると、粘着性アクリル系樹脂との相溶性が低いものとなるため、得られるアクリル系樹脂組成物の透明性が低下して必要とされる波長の光線透過率が小さくなるため好ましくない。

このような重合性官能基を有する特定のリン酸エステルの具体例としては、2-アクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート、ビス(2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート)等が挙げられる。

また、このような重合性官能基を有する特定のリン酸エステルは、前述の粘着



性アクリル系樹脂を得るための単量体組成物に含有されて重合処理されることにより、粘着性アクリル系樹脂の分子構造中に含有されていてもよい。

特定のホスホン酸エステルの具体例としては、モノメチルメチルホスホネート、モノエチルエチルホスホネート、モノブチルブチルホスホネート、モノ（２－エチルヘキシル）２－エチルヘキシルホスホネート等が挙げられる。

これらの中では、上記式（１）における基 $R^1$ あるいは上記式（２）における基 $R^2$ および基 $R^3$ が、２－エチルヘキシル基である化合物、具体的には、モノ（２－エチルヘキシル）フォスフェート若しくはジ（２－エチルヘキシル）フォスフェート、またはモノ（２－エチルヘキシル）２－エチルヘキシルホスホネートが、粘着性アクリル系樹脂との相溶性に優れ、赤外線吸収剤 $a$ の粘着性アクリル系樹脂中への分散性を高めることができる点で、好ましい。

本発明において赤外線吸収剤 $a$ を用いる場合には、当該赤外線吸収剤 $a$ の使用割合は、粘着性アクリル系樹脂１００質量部に対して０．０１～１５質量部、好ましくは０．１～１５質量部である。

この割合が０．０１質量部未満の場合には、赤外線を吸収する性能が殆ど得られない。一方、この割合が１５質量部を超える場合には、当該赤外線吸収剤 $a$ を粘着性アクリル系樹脂中に均一に分散させることが困難となる。

また、リン酸基含有化合物は、２価の銅イオンよりなる金属イオン１モルに対して１～１０モルとなる割合で用いられることが好ましく、これにより、２価の銅イオンよりなる金属イオンを粘着性アクリル系樹脂中に十分に分散させることができる。

#### （２）赤外線吸収剤 $b$ ：

赤外線吸収剤 $b$ は、酸化インジウムおよび酸化スズのいずれか一方または両方からなる粒子状金属酸化物（以下、「特定の粒子状金属酸化物」ともいう。）よりなるものである。

特定の粒子状金属酸化物として、酸化インジウムを主成分とするものを用いる場合には、酸化インジウムにおけるインジウム原子の一部がスズ原子で置換され、さらに酸素欠陥が導入されて酸化インジウム中のキャリア電子密度が増大され

た、酸化インジウムと酸化スズとの複合酸化物（以下、「ITO」（Indium Tin Oxide）ともいう。）であることが好ましい。

また、特定の粒子状金属酸化物として酸化スズを主成分とするものを用いる場合には、スズ酸化物におけるスズ原子の一部がアンチモン原子で置換され、さらに酸素欠陥が導入されて酸化スズ中のキャリア電子密度が増大された、酸化スズと酸化アンチモンとの複合酸化物（以下、「ATO」（Antimony Tin Oxide）ともいう。）であることが好ましい。

上記のITOまたはATOは、酸化インジウム単体または酸化スズ単体に比較して、いずれも、近赤外領域の光線の反射が一層低波長側の領域から生じるようになるため、1200nmより長い波長域の光線の透過率が一層低下したものとなると思われる。

このような特定の粒子状金属酸化物としては、特に最大粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、粒子径分布が0.001～0.05 $\mu$ mの範囲内にある超微粒子状粉末が好ましい。

特定の粒子状金属酸化物の最大粒子径が0.1 $\mu$ mを超える場合には、可視光線域の光線透過率が低下し、優れた透明性を有するアクリル系樹脂組成物を得ることができない。一方、特定の粒子状金属酸化物の粒子径が0.001 $\mu$ m未満のものを含む場合には、微粒子が凝集しやすくなり、当該粒子状金属酸化物を粘着性アクリル系樹脂中に均一に分散させることが困難になり、また、粒子状金属酸化物自体の製造も非常に困難である。

赤外線吸収剤bを用いる場合には、この赤外線吸収剤bの含有量は、アクリル系樹脂組成物の透明性や機械的特性などが損なわれない範囲でできるだけ多い方が望ましいが、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01～50質量部、好ましくは0.1～50質量部、より好ましくは0.5～50質量部である。

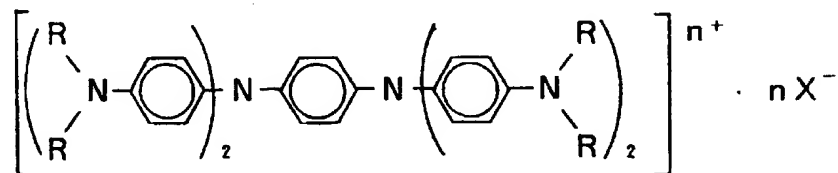
本発明のアクリル系樹脂組成物においては、上記の赤外線吸収剤aおよび赤外線吸収剤bが、それぞれ単独で用いられていてもよく、また両者を組み合わせて用いられてもよい。赤外線吸収剤aおよび赤外線吸収剤bの両方を用いる場合に

は、赤外線吸収剤 a および赤外線吸収剤 b の各々の割合が、上述の範囲内であって、かつ両者の合計量が、粘着性アクリル系樹脂 100 質量部に対し 0.01 ～ 65 質量部となる割合で用いられる。

(3) 赤外線吸収剤 c :

本発明においては、上記の赤外線吸収剤 a または赤外線吸収剤 b と共に、下記式 (3) で表されるフェニレンジアミン誘導体よりなる赤外線吸収剤 c を併用することができる。

式 (3)



〔上記式 (3) において、R は水素原子または炭素数が 1 ～ 12 のアルキル基、X は、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  またはハロゲン原子を示し、n は 1 または 2 である。〕

このようなフェニレンジアミン誘導体は、可視光線域の光線透過性を損なうことなく波長 760 ～ 1500 nm の赤外線を効率よく吸収することができる特徴を有している。

このフェニレンジアミン誘導体の具体例としては、N, N, N', N' - テトラキス (p - ジ - n - ブチルアミノフェニル) - p - ベンゾキノン - ビス (イモニウムの過塩素酸塩)、N, N, N', N' - テトラキス (p - ジエチルアミノフェニル) - p - ベンゾキノン - ビス (イモニウムのヘキサフルオロアンチモン酸塩)、N, N, N', N' - テトラキス (p - ジ - n - ヘキシルアミノフェニル) - p - ベンゾキノン - ビス (イモニウムのフッ化ホウ素酸塩)、N, N, N', N' - テトラキス (p - ジ - イソプロピルアミノフェニル) - p - ベンゾキノン - ビス (イモニウムの硝酸塩)、N, N, N', N' - テトラキス (p - ジ

-n-オクチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ビス(イモニウムのヘキサフルオロアンチモン酸塩)、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ビス(イモニウムの臭素塩)、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミニウムの過塩素酸塩、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジメチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミニウムの塩素塩、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ-n-ドデシルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミニウムのヘキサフルオロアンチモン酸塩、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミニウムのフッ化ホウ素酸塩、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミニウムのフッ素塩、N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミニウムの過塩素酸塩等が挙げられる。

このような赤外線吸収剤cの使用割合は、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01~1質量部、特に、0.01~0.7質量部であることが好ましい。

この割合が0.01質量部未満の場合には、当該赤外線吸収剤cを添加することによる赤外線の吸収性を向上させる効果が十分に得られず、一方、この割合が1質量部を超える場合には、可視光線領域における光線透過率の低下が大きくなり、好ましくない。

#### 〔可視光線吸収剤〕

本発明のアクリル系樹脂組成物においては、波長500~600nmの可視光線を吸収する特定可視光線吸収剤を更に含有させることができる。

このような特定可視光線吸収剤としては、2価のコバルトイオンよりなる金属イオンを用いることができる。

特定可視光線吸収剤に用いられる2価のコバルトイオンよりなる金属イオンは、適宜のコバルト化合物よりなる金属化合物から得られるものである。

このコバルト化合物の具体例としては、酢酸コバルト、蟻酸コバルト、安息香

酸コバルト、ナフテン酸コバルト、臭化コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸二アンモニウムコバルト等の無水物または水和物が挙げられる。

特定可視光線吸収剤として2価のコバルトイオンよりなる金属イオンを用いる場合には、前述の赤外線吸収剤aと同様に、粘着性アクリル系樹脂中にリン酸エステル若しくはホスホン酸エステルからなるリン酸基含有化合物を、当該金属イオン1モルに対して1～10モルとなる割合で含有させることが好ましい。

このリン酸基含有化合物としては、前述の赤外線吸収剤aに用いられるリン酸基含有化合物として例示した特定のリン酸エステル若しくは特定のホスホン酸エステルを挙げることができる。

また、リン酸基含有化合物として、上記式(1)における基 $R^1$ または上記式(2)における基 $R^2$ および基 $R^3$ が2-エチルヘキシル基である化合物、具体的には、モノ(2-エチルヘキシル)フォスフェート若しくはジ(2-エチルヘキシル)フォスフェート、またはモノ(2-エチルヘキシル)2-エチルヘキシルホスホネートが、粘着性アクリル系樹脂との相溶性に優れ、2価のコバルトイオンからなる金属イオンの粘着性アクリル系樹脂中への分散性を高めることができる点で、特に好ましい。

このような特定可視光線吸収剤の使用割合は、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01～10質量部、好ましくは0.05～10質量部である。

この割合が0.01質量部未満の場合には、波長500～600nmの可視光線を吸収する性能が殆ど得られない。一方、この割合が10質量部を超える場合には、金属イオンを粘着性アクリル系樹脂中に均一に分散させることが困難となり、500～600nmの可視光線を選択的に吸収すると共にそれ以外の波長域の可視光線を十分に透過させることが困難となる。

また、特定可視光線吸収剤は、赤外線吸収剤との合計量が粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して65質量部以下となる割合で用いることが好ましい。

また、リン酸基含有化合物は、上述の赤外線吸収剤aおよび特定可視光線吸収剤と共に用いられるが、その合計量が、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対

して200質量部以下、特に、100質量部以下であることが好ましい。

このように、本発明においては、赤外線吸収剤として用いられる2価の銅イオンよりなる金属イオンに加えて、特定可視光線吸収剤として2価のコバルトイオンよりなる金属イオンを用いることができるが、これらの金属イオン以外に、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の金属によるイオンが含有されていてもよい。このような他の金属によるイオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、マンガンイオン、マグネシウムイオン、ニッケルイオン、タンゲステニウムイオン等を挙げることができる。この他の金属によるイオンは、2価の銅イオンまたは2価のコバルトイオンと同様に適宜の金属化合物から得られるものである。

このような他の金属によるイオンを用いることにより、当該他の金属によるイオンに応じた光線吸収特性が得られる。

また、本発明においては、波長500～600nmの可視光線を選択的に吸収する可視光線吸収剤として、ピラジン環を有する化合物、ペリレン系染料、アントラキノン系染料、ナフトキノ系染料、アミニウム系色素或いはフタロシアニン等の金属錯体等の顔料、染料或いは有機色素等を用いることができる。これらの染料や化合物は、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01～5質量部となる割合で用いることができる。

また、本発明のアクリル系樹脂組成物には、架橋剤としてポリイソシアネート化合物、メラミン、各種金属化合物を含有させることができ、これにより、粘着剤として適用されたときの凝集性を高めることができる。

さらに、本発明のアクリル系樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば各種安定剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤等を必要に応じて用いることができる。また、リン酸エステルとして重合性官能基を有する化合物を用いるときには、重合開始剤として有機過酸化物や光重合開始剤を用いることもできる。

本発明のアクリル系樹脂組成物は、上記の粘着性アクリル系樹脂またはそのポリマー溶液若しくはラテックスに、赤外線吸収剤および必要に応じて用いられる特定可視光線吸収剤またはその他の添加剤を混合することにより得られる。

また、赤外線吸収剤として2価の銅イオンからなる金属イオンを用いる場合、或いは特定可視光線吸収剤として2価のコバルトイオンを用いる場合には、これらの金属イオンを、前述の重合性官能基を有する特定のリン酸エステルと共に、粘着性アクリル系樹脂を得るための単量体組成物に含有させ、当該単量体組成物の重合処理を行ってもよい。

このようにして得られるアクリル系樹脂組成物は、それ自体が十分な粘着性を有すると共に、近赤外領域の波長域の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有し、また、特定可視光線吸収剤が含有される場合には、波長500～600nmの光線を吸収する性能を有する。

#### 産業上の利用可能性

本発明のアクリル系樹脂組成物は、それ自体が十分な粘着性を有すると共に、近赤外線、特に波長1200nmより長い波長域の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有するものであり、特に、特定可視光線吸収剤が含有されることにより、波長500～600nmの可視光線を選択的に吸収する性能が付与されるため、熱線の照射を防止することが要求される種々の用途への適用に有用である。

例えば、本発明のアクリル系樹脂組成物を粘着剤として適宜の基体に適用し、得られる粘着層によりシート若しくはフィルムを積層することにより、熱線吸収性を有する多層型のシート若しくはフィルムを構成することができ、このようなシート若しくはフィルムを、例えば植物栽培雰囲気を覆って温室施設を構築するための農業用被覆材として用いることにより、気温の高い例えば夏季期間中に当該施設内の温度の上昇を抑制することができ、温室施設の利用期間を広げることができる。積層されるシート若しくはフィルムは、熱線吸収性を有しないものであっても、有するものであってもよく、本発明のアクリル系樹脂組成物によって得られる粘着層により、熱線吸収性において加算的效果が得られる。

また、既存の設備に対しても、これに本発明のアクリル系樹脂組成物よりなる粘着層を形成してシート若しくはフィルムを積層することにより、熱線吸収性を

付与することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、以下において、「部」は「質量部」を意味する。

〔実施例1〕

ブチルアクリレート60部と、2-エチルヘキシルアクリレート26部と、メチルメタクリレート10部と、アクリル酸3部と、トルエン200部とを混合し、更に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.1部を添加して混合することにより、単量体組成物を調製した。この単量体組成物を、60℃で10時間の重合処理を行うことにより、粘着性アクリル系樹脂を含有してなるポリマー溶液を得た。

このポリマー溶液にATO超微粒子粉体（住友セメント製、粒子径：0.005～0.015 $\mu$ m）10部を添加し、十分に攪拌混合することにより、本発明の液状のアクリル系樹脂組成物を製造した。

得られたアクリル系樹脂組成物を試料として、次のようにして光線吸収特性を調べた。

バーコーターを用いて、厚みが50 $\mu$ mのポリエステルフィルム的一面に、試料であるアクリル系樹脂組成物を、塗布し、次いで、100℃のオープン中で2分間加熱してトルエンの除去処理を行うことにより、フィルム上にアクリル系樹脂組成物よりなる厚みが50 $\mu$ mの粘着層を形成した。

この粘着層が形成されたポリエステルフィルムと厚みが2mmのアクリル板とを、当該粘着層がアクリル板と接するよう貼り合わせることにより、測定用シートを作製した。このシートの光線透過率を分光光度計を用いて測定した。結果を表1に示す。

〔実施例2〕

実施例1において、ATO超微粒子粉体10部と共に、酢酸銅28部とジ（2



ーエチルヘキシル) フォスフェート 100 部との混合物 100 部 (接着性アクリル系樹脂 100 部に対する 2 価の銅イオンの量が 7.7 部) を添加したこと以外は、同様にして本発明の液状のアクリル系樹脂組成物を製造した。

得られたアクリル系樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして光線吸収特性を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 〔実施例 3〕

実施例 1 において、ATO 超微粒子粉体 10 部と共に、酢酸コバルト四水和物 30 部とジ (2-エチルヘキシル) フォスフェート 100 部との混合物 27.5 部 (接着性アクリル系樹脂 100 部に対する 2 価のコバルトイオンの量が 1.5 部) を添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明の液状のアクリル系樹脂組成物を製造した。

得られたアクリル系樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして光線吸収特性を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 〔実施例 4〕

2-エチルヘキシルアクリレート 70 部と、2-アクリロイルオキシアシッド フォスフェート 15 部と、ビス (2-アクリロイルオキシアシッド フォスフェート) 15 部と、トルエン 200 部と、酢酸銅 20 部とを十分に攪拌混合し、更に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 0.1 部を添加して混合することにより、単量体組成物を調製した。この単量体組成物を、60℃で 10 時間の重合処理を行うことにより、粘着性アクリル系樹脂および 2 価の銅イオンを含有してなるポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液における粘着性アクリル系樹脂 100 部に対する 2 価の銅イオンの量は 7.5 部であった。

このポリマー溶液に実施例 1 で用いたものと同じ ATO 超微粒子粉体 10 部を添加し、十分に攪拌混合することにより、本発明の液状のアクリル系樹脂組成物を製造した。

得られたアクリル系樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして光線吸収特性を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 〔実施例 5〕

2-エチルヘキシルアクリレート90部と、アクリロニトリル7部と、メタクリル酸2部と、フタル酸ジアリル1部とよりなる混合単量体に、実施例1で用いたものと同じATO超微粒子粉体10部を添加して混合し、ATO超微粒子粉体が分散されてなる単量体組成物を調製した。重合容器内に、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート4部を溶解したイオン交換水100部を注入し、この重合容器内の空気を窒素ガスで置換した後、当該重合容器内に上記の単量体組成物の1/4量を注入し、攪拌しながら70℃に加温し、10質量%過硫酸アンモニウム水溶液1部を添加して重合を開始した。

次いで、温度を70～75℃に保ちながら、残りの単量体組成物を1時間かけて連続的に注入した。次いで、10質量%過硫酸アンモニウム水溶液1部を添加し、温度75～80℃で、さらに2時間攪拌を行い、本発明のラテックス状のアクリル系樹脂組成物を製造した。

このアクリル系樹脂組成物について、以下のように粘着層を形成したこと以外は実施例1と同様にして光線吸収特性を調べた。結果を表1に示す。

アクリル系樹脂組成物を、バーコーターを用いて厚みが50 $\mu$ mのポリエステルフィルムの片面に塗布し、90℃のオープン中で2分間乾燥して水分を除去処理することにより、フィルム上にアクリル系樹脂組成物よりなる厚みが50 $\mu$ mの粘着層を形成した。

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
光 線 透 過 率 (%)	波長 400 nm	81	67	70	65	76
	波長 500 nm	85	70	67	68	81
	波長 550 nm	83	65	65	61	79
	波長 600 nm	80	59	71	57	75
	波長 700 nm	78	52	78	50	73
	波長 800 nm	75	56	76	53	70
	波長 1000 nm	63	59	60	60	60
	波長 1200 nm	40	35	40	41	38
	波長 1500 nm	17	14	15	20	18
	波長 2000 nm	3	2	1	5	3

表 1 から明らかなように、実施例 1～5 に係る組成物は、波長 1200 nm 以上の近赤外線を高い効率で遮断若しくは減衰させるものであることが確認された。特に、特定可視光線吸収剤が含有された実施例 3 に係る組成物によれば、波長 500～600 nm の可視光線が選択的に吸収されることが確認された。

## 請 求 の 範 囲

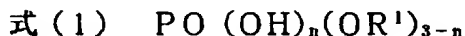
1. 粘着性アクリル系樹脂と、下記の（a）および（b）から選ばれる少なくとも1種の赤外線吸収剤とが含有されていることを特徴とするアクリル系樹脂組成物。

（a）2価の銅イオンからなる金属イオン

（b）酸化インジウム、酸化スズまたはこれらの両者からなる粒子状金属酸化物

2. 赤外線吸収剤として2価の銅イオンからなる金属イオンが含有されると共に、リン酸エステル若しくはホスホン酸エステルよりなるリン酸基含有化合物が含有されていることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系樹脂組成物。

3. リン酸基含有化合物が、下記式（1）で表されるリン酸エステルまたは下記式（2）で表されるホスホン酸エステルであることを特徴とする請求項2に記載のアクリル系樹脂組成物。



〔但し、 $\text{R}^1$ は炭素数が1～20のアルキル基、または



〔但し、 $\text{X}$ は水素原子またはメチル基を示し、 $m$ は0～5の整数である。）

を示し、 $n$ は1または2である。〕



〔但し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ炭素数が1～20のアルキル基

であり、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ とは、同じであっても、異なってもよい。〕

4. 赤外線吸収剤として2価の銅イオンよりなる金属イオンが、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01～15質量部の割合で含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一に記載のアクリル系樹脂組成物

。

5. 赤外線吸収剤として酸化インジウム、酸化スズまたはこれらの両者からなる粒子状金属酸化物が、粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して0.01～50質量部の割合で含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかーに記載のアクリル系樹脂組成物。

6. 粘着性アクリル系樹脂100質量部に対して、波長500～600nmの可視光線を吸収する特定可視光線吸収剤0.01～10質量部が含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかーに記載のアクリル系樹脂組成物。

7. 特定可視光線吸収剤が、2価のコバルトイオンよりなる金属イオンであることを特徴とする請求項6に記載のアクリル系樹脂組成物。

8. 請求項1乃至請求項3のいずれかーに記載のアクリル系樹脂組成物よりなることを特徴とするアクリル系粘着剤。

9. 請求項6に記載のアクリル系樹脂組成物よりなることを特徴とするアクリル系粘着剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00194

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C09J133/04, C08L133/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C09J133/04-133/12, C08L133/04, 133/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-11266, A (Aisin Seiki Co., Ltd. and two others), January 16, 1996 (16. 01. 96), Claims 1 to 6; column 2, lines 17 to 24; column 4, lines 17 to 16; column 4, last line to column 5, line 15; column 7, lines 6 to 12	1, 5, 8
Y	(Family: none)	1, 4-9
Y	JP, 5-163408, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), June 29, 1993 (29. 06. 93), Claims 1 to 2; column 4, line 40' to column 5, line 16 (Family: none)	1, 4-9
Y	JP, 6-306203, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), November 1, 1994 (01. 11. 94), Claim 1; column 1, lines 28 to 32; column 3, lines 5 to 16 (Family: none)	1, 4-9
Y	JP, 8-1848, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.),	6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 27, 1997 (27. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

April 8, 1997 (08. 04. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00194

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	January 9, 1996 (09. 01. 96), Claim 1 (Family: none)  JP, 61-233071, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), October 17, 1986 (17. 10. 86), Claims 1 to 3; page 3, lower left column, line 11 to page 4, upper left column, line 11 (Family: none)	1, 5, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> C09J133/04 C08L133/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> C09J133/04~133/12 C08L133/04~133/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-11266, A (アイシン精機株式会社外2名) 16. 1月. 1996 (16. 01. 96), 特許請求の範囲第1-6項, 第2欄17-24行, 第4欄17-16行, 第4欄末行-第5欄15行, 第7欄6-12行 (ファミリーなし)	1, 5, 8
Y		1, 4-9
Y	J P, 5-163408, A (ダイセル化学工業株式会社) 29. 6月. 1993 (29. 06. 93), 特許請求の範囲第1-2項, 第4欄40-第5欄16行 (ファミリーなし)	1, 4-9
Y	J P, 6-306203, A (ダイセル化学工業株式会社) 1. 11月. 1994 (01. 11. 94), 特許請求の範囲第1項, 第1欄28-32行, 第3欄5-16行 (ファミリーなし)	1, 4-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27. 03. 97	国際調査報告の発送日 08.04.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 川上 美秀 印	4 J 7824
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		



C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-1848, A (住友ベークライト株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96), 特許請求の範囲第1項 (ファミリーなし)	6, 7
X	JP, 61-233071, A (松下電器産業株式会社) 17. 10月. 1986 (17. 10. 86), 特許請求の範囲第1-3項, 第3頁左下欄11行-第4頁左上欄11行 (ファミリーなし)	1, 5, 8